

## SILICONE-BASED RESIN COMPOSITION

**Publication number:** JP10245484

**Publication date:** 1998-09-14

**Inventor:** YOTSUYANAGI YOSHIHIKO; KANEMURA ATSUSHI

**Applicant:** KONISHI KK

**Classification:**

- International: C08L77/00; C08L71/02; C08L77/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08L77/00

- European:

**Application number:** JP19970048150 19970303

**Priority number(s):** JP19970048150 19970303

**Report a data error here**

### Abstract of JP10245484

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a silicone-based resin composition useful as an adhesive little in danger and harmfulness, capable of bonding in an extremely short time, by using a mixture of silicone-based resins containing specific silicone reactive groups, respectively. **SOLUTION:** This composition is constituted by blending a silicone-based resin containing a polyalkoxy silyl group as a silicone reactive group at the end of the molecule and a main chain having a substantially polyoxyalkylene structure. The resin is a mixture of (A) 10-90wt.% of a silicone-based resin containing a trialkoxysilyl group as the silicone reactive group and a main chain having a substantially polyoxyalkylene structure, and (B) 90-10wt.% of a silicone-based resin containing an alkyldialkoxysilyl group as the silicone reactive group and a main chain having a substantially polyoxyalkylene structure. Preferably the trialkoxysilyl group is a (R<1> O)3 Si group (R<1> is a 1-5C alkyl) and the oxyalkylene group of the component A is a 1-6C oxyalkylene group.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-245484

(43)公開日 平成10年(1998)9月14日

(51)Int.Cl.<sup>a</sup>  
C 0 8 L 77/00

識別記号

F I  
C 0 8 L 77/00

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願平9-48150

(22)出願日 平成9年(1997)3月3日

(71)出願人 000105648  
コニシ株式会社  
大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号  
(72)発明者 四柳 嘉彦  
大阪府大阪市鶴見区鶴見4丁目7番9号  
コニシ株式会社大阪研究所内  
(72)発明者 金村 淳志  
大阪府大阪市鶴見区鶴見4丁目7番9号  
コニシ株式会社大阪研究所内  
(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54)【発明の名称】シリコーン系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、危険・有害性が少なく、しかも極めて短時間で接着を可能とする接着剤等の用途に好適な樹脂組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明のシリコーン系樹脂組成物は、  
(1)シリコーン反応性基がトリアルコキシリル基  
で、主鎖がポリオキシアルキレン構造であるシリコーン  
系樹脂及び(2)シリコーン反応性基がアルキルジアル  
コキシリル基で、主鎖がポリオキシアルキレン構造で  
あるシリコーン系樹脂を含有する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子末端のシリコーン反応性基がポリアルコキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂が配合された樹脂組成物であって、前記シリコーン系樹脂が(1)シリコーン反応性基がトリアルコキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂10～90重量%及び(2)シリコーン反応性基がアルキルジアルコキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂90～10重量%の混合物であることを特徴とするシリコーン系樹脂組成物。

【請求項2】 シリコーン系樹脂が(1)のシリコーン系樹脂20～80重量%及び(2)のシリコーン系樹脂80～20重量%の混合物である請求項1に記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項3】 シリコーン系樹脂が(1)のシリコーン系樹脂30～70重量%及び(2)のシリコーン系樹脂70～30重量%の混合物である請求項1に記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項4】 前記(1)のトリアルコキシシリル基が $(R^1O)_nSi$ 基[ここで $R^1$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基]、ポリオキシアルキレン構造の構成単位であるオキシアルキレン基が炭素数1～6のオキシアルキレン基であり、前記(2)のアルキルジアルコキシシリル基が $(R^1O)_n(R^2)Si$ 基[ここで $R^1$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基、 $R^2$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基]、ポリオキシアルキレン構造の構成単位であるオキシアルキレン基が炭素数1～6のオキシアルキレン基である請求項1～請求項3に記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項5】 前記(1)のトリアルコキシシリル基がトリメトキシシリル基、ポリオキシアルキレン構造の構成単位がオキシプロピレン基であり、前記(2)のアルキルジアルコキシシリル基がメチルジメトキシシリル基、ポリオキシアルキレン構造の構成単位がオキシプロピレン基である請求項1～請求項3に記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項6】 前記(1)のシリコーン系樹脂の数平均分子量が500～30000及び前記(2)のシリコーン系樹脂の数平均分子量が1000～30000である請求項4又は請求項5に記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項7】 前記(1)のシリコーン系樹脂が、ポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン反応により得られた樹脂である請求項1～請求項6に記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項8】 前記(1)のシリコーン系樹脂が、ポリオキシプロピレンポリオールの水酸基個数に対し、イソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物のイソシ

2

アネート基個数の比率(NCO/OH比)を0.6～1.2としてウレタン化反応させて得られた樹脂である請求項7に記載のシリコーン系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーン系樹脂組成物に関する。本発明のシリコーン系樹脂組成物は、湿気硬化機能を備えた接着剤、シーラント、コーティング剤、塗料等の分野に使用され得る。

## 10 【0002】

【従来の技術】従来、分子末端のシリコーン反応性基がポリアルコキシリル基を有し、主鎖構造が実質的にポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂(液状ポリマー)において、唯一市販されているシリコーン系樹脂はシリコーン反応性基がアルキレンジアルコキシシリル基であるものに限定されている。

【0003】本来、シリコーン反応性基であるポリアルコキシリル基としては、ジアルキルモノアルコキシリル基、アルキルジアルコキシリル基及びトリアルコキシリル基の3種が存在する。このポリアルコキシリル基は、水分により容易に加水分解しシラノール化した後、シラノール相互で縮合反応を起こし、シロキサン結合を形成して架橋に至る。しかしながら、現在市販されているシリコーン系樹脂は、唯一アルキルジアルコキシリル基を有する上記液状ポリマーのみである。その理由は、次のように考えられる。即ち、架橋点が1つであるジアルキルモノアルコキシリル基は硬化速度が非常に遅く、架橋により得られたポリマーの凝集力が甚々不足するため工業的価値を見出せず、市販されるに至っていない。また、架橋点が3つであるトリアルコキシリル基は、硬化速度は非常に速い特性を有している反面、架橋により得られたポリマーが、非常に硬くて脆く、シリコーン系樹脂の難点である引き裂き強度が弱い物性(この特性を「ブリトル性」という)があることに加えて、トリアルコキシリル基は水分の影響を受け易く、液状ポリマー自体の貯蔵安定性が不安定で増粘し易いため、工業的価値が見出されず市販に至っていない。

## 20 【0004】

40 而して、架橋点が2つであるアルキルジアルコキシリル基を有する上記液状ポリマーは、硬化速度はトリアルコキシリル基に比べて遅いが、ジアルキルモノアルコキシリル基のように凝集力不足になるとなく、またトリアルコキシリル基のようにブリトルな性質も与えないため、柔軟で強靭な優れたポリマー物性を与えることが知られている。またトリアルコキシリル基と異なり貯蔵安定性にも優れている。このため、アルキルジアルコキシリル基を有する上記液状ポリマーだけが工業的価値を見出され、この液状ポリマーが唯一市販されるに至っている。従って「変成シリコン」という呼称は、このシリコーン反応性基として架橋

## 50

点が2つであるアルキルジアルコキシシリル基であって主鎖構造が実質的にポリアルキレン構造である液状ポリマーに与えられたものであり、本明細書においてはアルキルジアルコキシシリル基を有する上記液状ポリマーを「市販変成シリコーン」と改めて呼ぶことにする。

【0005】市販変成シリコーンは、通常これに硬化触媒、シランカップリング剤、無機充填材、粘性改良剤、更に必要に応じてエポキシ樹脂とその硬化剤等の他の液状樹脂等が配合され、接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤等の分野に広く用いられている。特に接着剤・シーラントにおいては、1液使用で常温にて大気中の水分等で硬化する特性を与えることができ、硬化物が彈力に富む可撓性を発現すること、有機溶剤を用いることなく塗布作業可能な流動性を保つことから、安全且つ便利で使い易い1液常温湿気硬化型接着剤として、最近注目を浴びている。

【0006】しかしながら、市販変成シリコーンが配合された樹脂組成物は、上記各種の分野に広く用いられている反面、硬化速度を飛躍的に向上させる技術がなく、そのため、作業時間の短縮による省力化と生産性の向上についての要望は未だ解消されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】現在、湿気硬化型樹脂において1液で常温硬化により極めて短時間で接着等の作業を可能とするものに $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤が存在するが、この接着剤は主成分がシアノ基を持つ低分子モノマーであって、引火性及び粘膜刺激性等の危険・有害性は、高分子量である液状ポリマー型接着剤に比べて遙かに高いことは周知の事実である。

【0008】一方、上記のような変成シリコーン系を含め、ウレタン系、エポキシ系等の液状ポリマー型接着剤は、引火性及び粘膜刺激性等の危険・有害性は少ないものの、いずれも数10分から数時間をして硬化に至るものであり、硬化速度の点で致命的な欠点を有している。

【0009】而して、危険・有害性が少なく、しかも $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤のように極めて短時間で接着を可能とする接着剤等の用途に好適な樹脂組成物は未だ開発されていないのが現状である。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、斯かる現状を鑑み、危険・有害性の高い低分子モノマー型素材に頼ることなく、液状ポリマー型素材を用いて、低分子モノマー型接着剤に迫る瞬間接着剤を開発することを課題とする。

【0011】本発明者は、まずシリコーン反応性基としてトリアルコキシシリル基を有する液状ポリマーを合成し、この液状ポリマーに硬化触媒、接着性付与剤等を配合したところ、このポリマー組成物が常温にて1~5分程度で指触による硬化に至ることを確認した。ところ

が、該液状ポリマーは貯蔵安定性に劣り、硬化後のフィルム物性が硬く脆い特性（ブリトル性）であるため、接着強さに乏しく実用上不充分であった。次に本発明者は、シリコーン反応性基としてトリアルコキシシリル基を有する液状ポリマーを含有するポリマー組成物に、唯一上市されている安定性のよいアルキルジメトキシシリル基を有する市販の変成シリコーンを配合することを着想した。不安定で反応性の高いトリアルコキシシリル基に対して、反応性が乏しく安定なアルキルジメトキシシリル基を有する市販の変成シリコーンを併用すれば、貯蔵安定性が改善され、ブリトル性も緩和される反面、肝心の速硬化性が低下することは容易に予想されるところである。而して、実際にシリコーン反応性基としてトリアルコキシシリル基を有する液状ポリマーを含有するポリマー組成物に、アルキルジメトキシシリル基を有する市販の変成シリコーンを配合したところ、本発明者の当初の予想を覆す予期し得ない効果が発現された。即ち、トリアルコキシシリル基を有する液状ポリマーとアルキルジメトキシシリル基を有する変成シリコーンとを配合した場合、ブリトルな性質、貯蔵安定性及び硬化速度は平均的に改善されると予想される。ところがブリトルな性質の緩和は予想通りであるが、貯蔵安定性についてはアルキルジメトキシシリル基を有する変成シリコーンが存在する時に示す優れた貯蔵安定性を殆どそのまま維持できるばかりでなく、硬化速度についてはトリアルコキシシリル基のみを有する液状ポリマーが存在する時に示す速硬化性を殆どそのまま維持することができ、速硬化性が殆ど低下しないことを見い出した。このような現象は、当業者の化学常識を覆す特異的現象であり、貯蔵安定性を与える支配因子と速硬化に導く支配因子が全く別のものであると言わざるを得ない。本発明は斯かる知見に基づき完成されたものである。

【0012】即ち、本発明は、分子末端のシリコーン反応性基がポリアルコキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂が配合された樹脂組成物であって、前記シリコーン系樹脂が（1）シリコーン反応性基がトリアルコキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂10~90重量%及び（2）シリコーン反応性基がアルキルジアルコキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂90~10重量%の混合物であることを特徴とするシリコーン系樹脂組成物に係る。

【0013】本発明のシリコーン系樹脂組成物は、上記の従来要望を悉く満足するものである。即ち、本発明のシリコーン系樹脂組成物は、高分子化合物であるために、引火性及び粘膜刺激性等の危険・有害性を殆ど有していない。また本発明のシリコーン系樹脂組成物は、貯蔵安定性に優れ、しかも速硬化性の点で格段に優れたものである。更に本発明のシリコーン系樹脂組成物は、ブ

リトル性も緩和されているため、柔軟で強靭な優れたポリマー物性を付与できるものである。従って、このような特性を利用すれば、従来にない速硬化性を備えたシーラント、コーティング剤、塗料等の広範な分野に好適に用いることができる。

【0014】上記(1)のシリコーン系樹脂と(2)のシリコーン系樹脂との配合割合を、前者:後者=20~80:80~20(重量比)、特に前者:後者=30~70:70~30(重量比)とすることにより、上記本発明の効果がより一層顕著に奏される。

【0015】本発明においては、前記(1)のシリコーン系樹脂としてトリアルコキシシリル基が( $R^1O$ )<sub>3</sub>Si基[ここで $R^1$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基]、ポリオキシアルキレン構造の構成単位であるオキシアルキレン基が炭素数1~6のオキシアルキレン基であるシリコーン系樹脂を、また前記(2)シリコーン系樹脂としてアルキルジアルコキシシリル基が( $R^1O$ )<sub>2</sub>( $R^2$ )Si基[ここで $R^1$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基、 $R^2$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基]、ポリオキシアルキレン構造の構成単位であるオキシアルキレン基が炭素数1~6のオキシアルキレン基であるシリコーン系樹脂を用いた場合に、速硬化性がより一層優れたものとなる。

【0016】従って、本発明によれば、前記(1)のトリアルコキシシリル基が( $R^1O$ )<sub>3</sub>Si基[ここで $R^1$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基]、ポリオキシアルキレン構造の構成単位であるオキシアルキレン基が炭素数1~6のオキシアルキレン基であり、前記(2)のアルキルジアルコキシシリル基が( $R^1O$ )<sub>2</sub>( $R^2$ )Si基[ここで $R^1$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基、 $R^2$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基]、ポリオキシアルキレン構造の構成単位であるオキシアルキレン基が炭素数1~6のオキシアルキレン基である上記シリコーン系樹脂組成物が提供される。

【0017】本発明においては、前記(1)のシリコーン系樹脂としてトリメトキシシリル基、ポリオキシアルキレン構造の構成単位がオキシプロピレン基であるシリコーン系樹脂を、また前記(2)シリコーン系樹脂としてアルキルジアルコキシシリル基がメチルジメトキシシリル基、ポリオキシアルキレン構造の構成単位がオキシプロピレン基であるシリコーン系樹脂を用いた場合に、速硬化性及び透明性がより一段と優れたものとなる。

【0018】従って、本発明によれば、前記(1)のトリアルコキシシリル基がトリメトキシシリル基、ポリオキシアルキレン構造の構成単位がオキシプロピレン基であり、前記(2)のアルキルジアルコキシシリル基がメチルジメトキシシリル基、ポリオキシアルキレン構造の構成単位がオキシプロピレン基である上記シリコーン系樹脂組成物が提供される。

【0019】また、前記(1)のシリコーン系樹脂の数平均分子量が500~30000及び前記(2)のシリコーン系樹脂の数平均分子量が1000~30000で

あるシリコーン系樹脂を使用すれば、貯蔵安定性、速硬化性等に優れたシリコーン系樹脂組成物を得ることができる。

【0020】従って、本発明によれば、前記(1)のシリコーン系樹脂の数平均分子量が500~30000及び前記(2)のシリコーン系樹脂の数平均分子量が1000~30000である上記シリコーン系樹脂組成物が提供される。

【0021】前記(1)のシリコーン系樹脂として、ポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシリラン化合物とのウレタン反応により得られた樹脂を使用すれば、貯蔵安定性がより一層改善されたシリコーン系樹脂組成物を得ることができる。またポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシリラン化合物とのウレタン反応させるに当たり、ポリオキシプロピレンポリオールの水酸基個数に対し、イソシアネート置換型トリアルコキシシリラン化合物のイソシアネート基個数の比率(NCO/OH比)を0.6~1.2としてウレタン化反応させるのが望ましい。

【0022】従って、本発明によれば、前記(1)のシリコーン系樹脂が、ポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシリラン化合物とのウレタン反応により得られた樹脂である上記シリコーン系樹脂組成物が提供される。

【0023】更に、本発明によれば、前記(1)のシリコーン系樹脂が、ポリオキシプロピレンポリオールの水酸基個数に対し、イソシアネート置換型トリアルコキシシリラン化合物のイソシアネート基個数の比率(NCO/OH比)を0.6~1.2としてウレタン化反応させて得られた樹脂である上記シリコーン系樹脂組成物が提供される。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】本発明のシリコーン系樹脂組成物の有効成分であるシリコーン系樹脂は、(1)シリコーン反応性基がトリアルコキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂及び(2)シリコーン反応性基がアルキルジアルコキシシリル基で、主鎖が実質的にポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂の混合物である。

【0025】上記(1)のシリコーン系樹脂及び(2)のシリコーン系樹脂は、いずれも公知のものである。これらのシリコーン系樹脂は、例えば特公昭45-36319号公報、特公昭46-12154公報、特公昭49-32673号公報、特開昭50-156599号公報、特開昭51-73561号公報、特開昭54-6096号公報等に記載されている方法で製造され得る。具体的には、①分子末端をアリル化してあるポリオキシアルキレンに対し、ヒドロキシメチルジメトキシシリラン等のヒドロキシアルキルジアルコキシランやヒドロキシ

トリメトキシシラン等のヒドロキシトリアルコキシシランをマイケル付加反応により合成する方法、②分子末端をイソシアネート化したポリオキシアルキレンに対し、そのイソシアネート基と反応し得るN-フェニル- $\alpha$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\alpha$ -アミノプロビルジメトキシシラン、 $\alpha$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -アミノプロビルトリエトキシシラン等のアミノ基置換型シラン系化合物、 $\alpha$ -メルカブトプロビルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -メルカブトプロビルトリメトキシシラン等のメルカブト基置換型シラン系化合物を用いて合成する方法等を例示できる。

【0026】また、上記(1)のシリコーン系樹脂は、分子末端に水酸基を有するポリオキシプロピレンと水酸基に反応し得る $\alpha$ -イソシアネートプロビルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -イソシアネートプロビルトリメトキシシラン等のイソシアネート置換型シラン系化合物とを反応させることによっても合成され得る。このイソシアネート型置換型シラン化合物を用いる場合は、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基個数に対し、該化合物のイソシアネート基の個数をNCO/OH比が0.6~1.2となるように作用させればよい。この方法によれば、従来の合成法の工程数と工程時間とを大幅に短縮でき、不純物の除去等の煩雑な操作も不要であるばかりか、得られたシリコーン系樹脂の貯蔵安定性が従来法により得られたシリコーン系樹脂のそれに比べて優れている。従って、本発明では、この製法により得られるシリコーン系樹脂を用いるのが好ましい。

【0027】本発明において、(1)のシリコーン系樹脂としては、上記各方法に従って製造されるシリコーン系樹脂が使用される。

【0028】本発明では、(1)のシリコーン系樹脂としてトリアルコキシシリル基が(R<sup>1</sup>O)<sub>i</sub>S<sub>j</sub>基[ここでR<sup>1</sup>はC<sub>1-10</sub>のアルキル基]、ポリオキシアルキレン構造の構成単位であるオキシアルキレン基が炭素数1~6のオキシアルキレン基であるシリコーン系樹脂を用いるのが好ましく、トリアルコキシシリル基がトリメトキシシリル基、ポリオキシアルキレン構造の構成単位がオキシプロピレン基であるシリコーン系樹脂を用いるのが他の樹脂との相溶性、速硬化性及び透明性の点で特に好ましい。また(1)のシリコーン系樹脂の数平均分子量は500~30000、好ましくは5000~20000であるのがよい。

【0029】本発明において、(2)のシリコーン系樹脂としては、上記各方法に従って製造されるシリコーン系樹脂を使用してもよいが、市販の変成シリコーンを用いる方が簡便である。市販の変成シリコーンとは、具体的にはMSポリマーS203、MSポリマーS303、MSポリマー15A、サイリルSAT030、サイリルSAT200、サイリルSAX400(以上は鐘淵化学

工業(株)製)、エクセスターS2410、エクセスターS2420、エクセスターS3430(以上は旭硝子(株)製)等を例示できる。

【0030】本発明では、(2)のシリコーン系樹脂としてアルキルジアルコキシシリル基が(R<sup>1</sup>O)<sub>i</sub>(R<sup>2</sup>)S<sub>j</sub>基[ここでR<sup>1</sup>はC<sub>1-10</sub>のアルキル基、R<sup>2</sup>はC<sub>1-10</sub>のアルキル基]、ポリオキシアルキレン構造の構成単位であるオキシアルキレン基が炭素数1~6のオキシアルキレン基であるシリコーン系樹脂を用いるのが好ましく、アルキルジアルコキシシリル基がメチルジメトキシシリル基、ポリオキシアルキレン構造の構成単位がオキシプロピレン基であるシリコーン系樹脂を用いるのが他の樹脂との相溶性、速硬化性及び透明性の点で特に好ましい。また(2)のシリコーン系樹脂の数平均分子量は1000~30000、好ましくは5000~20000であるのがよい。

【0031】本発明のシリコーン系樹脂は、上記(1)のシリコーン系樹脂及び(2)のシリコーン系樹脂の混合物である。本発明では、これら2種のシリコーン系樹

20 脂を別々に製造し、これを混合する方法が採用されるが、これに限定されるものではない。例えば、末端をアリル化したポリオキシアルキレンに対し、ヒドロキシトリアルコキシシラン類及び/又はヒドロキシアルキルジアルコキシシラン類を同時に又は段階的に付加させてもよいし、ポリアルキレンポリオールを予めジイソシアネートを用いて、NCO末端のウレタンプレポリマーとし、メルカブト置換型トリアルコキシシラン化合物及び/又はメルカブト置換型アルキルジアルコキシシラン化合物を同時に又は段階的に付加させてもよい。この方法によれば、上記(1)のシリコーン系樹脂及び(2)のシリコーン系樹脂の混合物を一挙に調製し得る。

【0032】本発明において、上記(2)のシリコーン系樹脂としてアルキルジアルコキシシリル基がメチルジメトキシシリル基、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンである市販変成シリコーンを用い、上記(1)のシリコーン系樹脂として数平均分子量が500~30000のポリプロピレンポリオール及び $\alpha$ -イソシアネート置換型アルコキシシラン化合物から得られたシリコーン系樹脂を用いると、速硬化性、貯蔵安定性、相溶性が優れた樹脂組成物が得られるため、好ましい。この好ましい配合において、市販の変成シリコーンに対して、数平均分子量が5000~20000のポリプロピレンポリオール及び $\alpha$ -イソシアネート置換型アルコキシシラン化合物の内 $\alpha$ -イソシアネートプロビルトリメトキシシランをNCO/OH比が0.6~1.2において反応させて得られたトリメトキシシリル基を有するシリコーン系樹脂を配合することが、貯蔵安定性、相溶性、透明性が優れ、且つ最も速硬化性の樹脂組成物が得られるため、特に好ましい。

50 【0033】本発明のシリコーン系樹脂組成物の有効成

分であるシリコーン系樹脂は、(1)のシリコーン系樹脂10～90重量%及び(2)のシリコーン系樹脂90～10重量%の混合物である。(1)のシリコーン系樹脂の混合割合が上記範囲より多くなると、経時粘度変化が50°C×30日程度の保管で50%を超える、接着剤に加工した場合、その増粘率が更に高くなるため良好な貯蔵安定性が得られなくなる。また(1)のシリコーン系樹脂の混合割合が上記範囲より少くなると、速硬化性が(2)のシリコーン系樹脂の特性に近づき、このシリコーン樹脂組成物を接着剤に加工した場合に短時間で接着することが不可能になる。

【0034】本発明における優れた相溶性、貯蔵安定性及びごく短時間に接着を可能とする好ましい範囲は、混合割合が(1)のシリコーン系樹脂20～80重量%及び(2)のシリコーン系樹脂80～20重量%、その特性を最も顕著に混合割合は(1)のシリコーン系樹脂30～70重量%及び(2)のシリコーン系樹脂70～30重量%である。

【0035】本発明のシリコーン系樹脂組成物には、湿気との硬化を促進させるために硬化触媒を配合することができる。硬化触媒としては、従来公知のシラノール縮合触媒を広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラブロビルチタネート等のチタン系エステル類；ジブチルスズジラウリレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ラウリン酸スズ、フェルザチック酸スズ等のスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ナフテン酸鉄；ビスマストリス(ネオデカノエート)、ビスマストリス(2-エチルヘキソエート)等のビスマス化合物等の金属系触媒を例示できる。これらの金属系触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。更にラウリルアミン等の公知のアミン系触媒を使用してもよい。

【0036】また、本発明のシリコーン系樹脂組成物には、接着性、貯蔵安定性の改良のため、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アグリシドキシプロビルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤を配合することができます。

【0037】更に、本発明のシリコーン系樹脂組成物に

は、必要に応じてエポキシ樹脂とその硬化剤、充填材、可塑剤、粘性改良剤、その他添加剤等を適宜配合し得る。

【0038】エポキシ樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のフタル酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-o-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン等の多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂等の不飽和重合体のエポキシ化物等を挙げることができる。これらのエポキシ樹脂の中でも、分子中にエポキシ基を少なくとも2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目を作り易い等の点から好ましい。更に好ましいエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂及びフタル酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂を例示できる。

【0039】エポキシ樹脂の硬化剤としては、従来公知のエポキシ樹脂用硬化剤を広く使用でき、例えばトリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ジエチルアミノプロビルアミン、N-アミノエチルビペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミン類、第3級アミン塩類、ポリアミド樹脂類、ケチミン類、アルジミン類、エナミン類等の潜伏性硬化剤、イミダゾール類、ジシアノジアミド類、三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水カハク酸、無水ビロメリット酸、無水クロレン酸等の無水カルボン酸類、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類等を挙げることができる。

【0040】充填材としては従来公知の充填材を広く使用でき、具体的にはフュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸及びカーボンブラック等の充填材、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイ

11

ト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油及びガラスバルーン等の充填材、石綿、ガラス繊維及びフィラメント等の繊維状充填材等を例示できる。

【0041】可塑剤としては、従来公知の可塑剤を広く使用でき、具体的にはフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ベンタエリスリトルエステル等のグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクリジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化バラフィン等を、1種単独で又は2種以上の混合物で使用できる。また、ポリオキシプロピレンモノオール、ポリオキシプロピレンジオール及びその末端変性物等も使用し得る。末端変性物には、例えば、末端水酸基をアルコキシ基、アルケニルオキシ基に変性した化合物やウレタン結合、エステル結合、尿素結合又はカーボネート結合を介して炭化水素基で封鎖された化合物等が挙げられる。

【0042】粘性改良剤としては、ジベンジリデンソルビトール、トリベンジリデンソルビトール等のゲル化剤、アマイドワックス等の脂肪酸アミド化物を例示できる。

【0043】その他の添加剤としては、例えば顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0044】本発明のシリコーン系樹脂組成物中に配合される上記各成分の配合割合は、特に制限されるものではないが、通常シリコーン系樹脂100重量部当たり、硬化触媒を0.1～10重量部（好ましくは0.5～5重量部、特に好ましくは1～3重量部）、シランカップリング剤を0.1～15重量部（好ましくは0.5～10重量部、特に好ましくは1～5重量部）、エポキシ樹脂を1～100重量部（好ましくは10～50重量部）、エポキシ樹脂の硬化剤をエポキシ樹脂100重量部当たり1～200重量部（好ましくは10～100重量部）、充填材を0.1～200重量部、可塑剤を1～50重量部、粘性改良剤を0.1～10重量部程度配合するのがよい。

【0045】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明をより一層明らかにする。尚、以下において「部」とあるのは「重量部」、「%」とあるのは「重量%」を意味する。

【0046】参考例1

12

攪拌機、滴下ロート、還流管、温度計、窒素気流装置、減圧装置を備えた2リットルの四ツ口セバラブルフラスコに、ポリオキシプロピレントリオール（数平均分子量=10000、水酸基価=16.8、一分子当りの水酸基個数3個、商品名：プレミノール3010、旭硝子（株）製）を1000部仕込み、100°Cにて10～20mgHgにて1時間減圧蒸留を行って脱水し、これを50°Cまで冷却した。マーイソシアネートプロピルトリメトキシシランをNCO/OH=1.0となるように7

10 1.9部投入し、窒素気流下で昇温させ、80～90°Cにて攪拌を8時間続け、NCO含有率を測定したところ、0.06%（理論値0%）となっていたので、冷却後取り出した。このシリコーン系液状ポリマーの粘度は550Pa·s/23°Cであった。このようにして得られるトリアルコキシシリル末端の変成シリコーンを「変成シリコーンA」とする。

【0047】参考例2

参考例1の実験装置にアルキルジアルコキシシリル基を有するポリマーとしてシリコーン反応性基がメチルジメトキシシリル基であって主鎖が実質的にポリオキシプロピレンである市販の変成シリコーン（カネカMSポリマーS303、設計分子量10000、粘度200Pa·s/23°C、1分子当りのメチルジメトキシシリルの個数は約3個、鐘淵化学工業（株）製）を100部仕込み、100°Cにて10～20mmHgにて1時間減圧蒸留を行って脱水し、窒素気流下でこれを冷却し取り出した。このようにして得られるアルキルジアルコキシシリル末端の変成シリコーンを「変成シリコーンB」とする。

30 【0048】試験例1

ドライボックス内で、変成シリコーンA及び変成シリコーンBを下記表1に示す割合で配合し、貯蔵安定性試験を行った。即ち、参考例1で製造した変成シリコーンA及び参考例2で製造した変成シリコーンBを100gのガラスびんに詰め、窒素バージ後、密封シールを施した後に50°Cのインキュベーターに収納し、貯蔵安定性試験を実施した。まず、変成シリコーンA及び変成シリコーンBの混合物の23°Cにおける粘度（初期粘度）を測定した。次にこの混合物を50°C×30日の条件下で保管後、再び23°Cとなるように密封状態で放冷し、即座に粘度を測定した。これらの粘度値から、増粘率（%）を求めた。結果を表1に併せて示す。

【0049】

【表1】

	比較		本発明							比較	
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	3	4
トリメキシシリル基末端の 変成シリコーンA	100	95	90	80	70	50	30	20	10	5	10
アルキル・アルコキシリル末端の 変成シリコーンB	0	5	10	20	30	50	70	80	90	95	100
初期粘度 Pa·s/23°C	550	520	480	450	390	330	290	260	230	200	200
50°C×30日 Pa·s/23°C	1250	875	670	555	420	350	315	290	280	215	210
50°Cにおける増粘率(%)	127	68	40	23	8	6	9	12	21	8	5

【備考】増粘率=50°C×30日後の粘度値-初期の粘度値/初期の粘度値×100(%)

【0050】表1から明らかなように、比較1(トリメキシシリル基末端の変成シリコーンA単独)及び比較2を除き、増粘率はいずれも50%以下であった。

#### 【0051】実施例1

上記表1に示す割合で配合された変成シリコーンA及び変成シリコーンBの混合物を用い、接着剤を調製した。即ち2リットルのプラネタリーミクサー(井上製作所製)を使用して、それぞれの変成シリコーン混合物100部当り、加熱乾燥により水分を除去した重質炭酸カルシウム300部、硬化触媒(ジブチルスズジラウリート)30部、接着付与剤としてアミノシラン(N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメキシシリラン)20部、希釈剤としてジオクチルアジベート50部を配合して、それぞれの接着剤を得た。

【0052】尚、比較1のシリコーン系樹脂を配合した接着剤を比較1の接着剤、本発明1~7のシリコーン系樹脂を配合した接着剤を本発明1~7の接着剤のように表記した。従って、本発明1~7、比較1~4は上記表1における変成シリコーンの配合比といずれも対応するものである。

【0053】これらの接着剤を用い、下記に示す方法でそれぞれの効果を確認した。

【0054】(i) 固着時間の測定：23°C、相対湿度50%の雰囲気にて300mm角(厚み3mm)のアルミ板に、25mm角(厚み10mm)に切り出した木片(アサダ材)の平面にそれぞれの接着剤を、接着層の厚みが0.2mm程度になるように塗布し、その木片をアルミ板上に圧着させて、どの程度の時間で固着できるかを測定した。尚、測定は1分毎に行い、指で動かして容易に動かなくなった時間を固着時間とした。

【0055】(ii) 初期接着強さの立ち上り時間の測定：23°C、相対湿度50%の雰囲気にて300mm角

の合板に、それぞれの接着剤をバーコーターにて厚みが0.1mm程度となるように塗布し、直ちにコロナ放電処理したポリエステル透明フィルム(厚さ50μ)をラミネートしてゴムロールで圧着し、そのフィルムに25mm巾の切り込みを入れて、ばね秤りを用いて時間の経過と共に、1分毎にその剥離強さを測定した。尚、最大強さが2kg·fを超えた時を終点とし、その時間を記録した。

20 【0056】(iii) 30分後の引張り剪断接着強さの測定：23°C、相対湿度50%の雰囲気にて長さ100mm、巾25mm巾、厚み5mmのアサダ材(木材)同士を用い接着面積が25mm×25mmで、接着層が0.2mm程度となるように各接着剤を片面塗布し、直ちに重ね合わせて密着させ、30分間放置し、その引張り剪断接着強さを測定した。測定時の引張り速度は5mm/分とし、試験片個数は5個で、それぞれの最大接着強さの平均値を接着強さとした。試験機器はオートグラフAG5000(島津製作所製)を用いた(単位N/cm<sup>2</sup>)。

30 【0057】(iv) 貯蔵安定性試験

実施例1~7、比較例1~4の接着剤を100gのガラスびんに詰め、窒素バージ後、密封シールを施した後に50°Cのインキュベーターに収納し、貯蔵安定性試験を実施した。まず、各接着剤の23°Cにおける粘度(初期粘度)を測定した。次に各接着剤を50°C×30日の条件下で保管後、再び23°Cとなるように密封状態で放冷し、即座に粘度を測定した。これらの粘度値から、増粘率(%)を求めた。

40 【0058】結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

	接 着 剤											
	比 較		本 発 明							比 較		
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	3	4	
固着時間(分)	3	3	4	3	3	3	3	5	6	18	30	
初期接着強さの立ち上がり時間(分)	1	2	1	2	1	1	3	6	9	17	22	
30分後の引張り剪断接着強さ(N/cm <sup>2</sup> )	161	145	127	175	156	186	76	48	14	0	0	
初期粘度(Pa·s/23°C)	680	680	570	580	465	410	360	360	340	350	340	
50°C×30日後(Pa·s/23°C)	1600	1400	830	760	540	480	410	400	390	385	380	
50°C×30日後の増粘率(%)	135	106	46	31	16	17	14	11	15	10	12	

〔備考〕増粘率=50°C×30日後の粘度値-初期の粘度値/初期の粘度値×100(%)

【0060】表1から明らかなように、貯蔵安定性が優れ、ごく短時間で接着が可能なものは本発明1～7の接

着剤であった。